

DERWENT-ACC-NO: 1989-072196

DERWENT-WEEK: 198910

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Diffusion shift optical fibre preform prodn. - involves forming core-forming soot prod. of germanium oxide doped silicon di:oxide inner core and silicon di:oxide outer core

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO ELECTRIC IND CO[SUME]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0179118 (July 20, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 01024041 A	January 26, 1989	N/A	006	N/A
JP 95017395 B2	March 1, 1995	N/A	000	C03B 037/014

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01024041A	N/A	1987JP-0179118	July 20, 1987
JP 95017395B2	N/A	1987JP-0179118	July 20, 1987
JP 95017395B2	Based on	JP 1024041	N/A

INT-CL (IPC): C03B037/01, C03B037/014, G02B006/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01024041A

BASIC-ABSTRACT:

In producing optical fibre preform by forming a F-doped SiO<sub>2</sub>-made clad on a transparent core-forming glass prod. comprising a GeO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub>-made inner core and a F-doped SiO<sub>2</sub>-made outer core, a core-forming soot prod. comprising a GeO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub>-made inner core-forming soot prod. and a pure SiO<sub>2</sub>-made outer core-forming soot prod., is produced by the VAD method with burners, followed by heat dehydration, heating at a temp. of lower than the vitrification temp. and under an atmos. contg. no F, and heating at the vitrification temp. under F-bearing atmos.

ADVANTAGE - Amt. of GeO<sub>2</sub> to be doped is reduced and enough specific refractive index difference is achieved, thereby Rayleigh's scattering loss and U.V. rays absorption are reduced etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6

TITLE-TERMS: DIFFUSION SHIFT OPTICAL FIBRE PREFORM PRODUCE FORMING  
CORE FORMING

SOOT PRODUCT GERMANIUM OXIDE DOPE SILICON DI OXIDE INNER CORE  
SILICON DI OXIDE OUTER CORE

DERWENT-CLASS: L01 P81 V07

CPI-CODES: L01-F03F2;

EPI-CODES: V07-F01A2;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1511U; 1694U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-032090

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1989-054973

## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭64-24041

⑯ Int.Cl. <sup>4</sup> C 03 B 37/014 // G 02 B 6/00	識別記号 3 5 6 3 7 6	序内整理番号 Z-8821-4G A-7370-2H A-7370-2H	⑯ 公開 昭和64年(1989)1月26日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)
---	------------------------	---	--

⑯ 発明の名称 分散シフトファイバ用母材の製造方法

⑯ 特願 昭62-179118

⑯ 出願 昭62(1987)7月20日

⑯ 発明者 大賀 裕一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内⑯ 発明者 金森 弘雄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内⑯ 発明者 横田 弘 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内⑯ 発明者 田中 豪太郎 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑯ 出願人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑯ 代理人 弁理士 内田 明 外3名

## 明細書

## 1. 発明の名称

分散シフトファイバ用母材の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1)  $\text{GeO}_2$  を添加した  $\text{SiO}_2$  からなる内側コア部と  $\text{F}$  を添加した  $\text{SiO}_2$  からなる外側コア部を有するコア用透明ガラス体外周に  $\text{F}$  を添加した  $\text{SiO}_2$  からなるクラッド部を形成して光ファイバ母材を製造する方法において、VAD法により複数のガラス微粒子合成用バーナを用いて、 $\text{GeO}_2$  を添加した  $\text{SiO}_2$  からなる内側コアストート体と純粋  $\text{SiO}_2$  からなる外側コアストート体を有してなるコア用ストート体を作製し、該コア用ストート体を加熱脱水処理した後に、 $\text{F}$  の存在しない雰囲気で該コアストート体の透明化温度より低温で加熱し、然る後  $\text{F}$  を含有する雰囲気で該コア用ストート体が透明化する温度で加熱することにより外側コアストート体に  $\text{F}$  を添加するとともに該コア用ストート体を透明化して上記コア用透明ガラス体を

作製することを特徴とする分散シフトファイバ用母材の製造方法。

- 2) 内側コア部への  $\text{GeO}_2$  の添加量を比屈折率差で 0.1 ~ 0.8 % とし、かつ内側コア径と外側コア径の径比を 0.2 ~ 1.0 とする特許請求の範囲第1項に記載される分散シフトファイバ用母材の製造方法。
- 3)  $\text{F}$  の存在しない雰囲気での加熱を 1300 ~ 1600 °C の範囲内の温度で行なう特許請求の範囲第1項に記載の分散シフトファイバ用母材の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は通信用石英系光ファイバ用母材の構造及びその製造方法に関するものであり、特に波長 1.5  $\mu\text{m}$  帯に零分散波長をシフトさせたシングルモードファイバ(以下「分散シフトファイバ」と呼称する)の製造に適する方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

石英系光ファイバにおいて、その最低損失波長領域である  $1.5 \mu\text{m}$  帯に零分散波長をシフトさせた分散シフトファイバは、長距離かつ大伝送容量の光通信伝送路として実用化が進んでいる。第 1-A 図に示すような階段型屈折率分布を有するものは、単純なステップ型屈折率分布を有する分散シフトファイバに比べ、曲げ損失が小さくなり、実用上の利点が大きく、開発検討が進められている(参考文献 1: 「ディスバージョン・シフテッド コングエックス-インデックス シングルモードファイバーズ」 N. クワキ他、エレクトロニクス レターズ 1985 年 12 月 5 日、21、No. 25/26、p 1186-1187)。第 1-A 図に示した階段型屈折率分布では、中央部の屈折率の最も高い部分 L1 (内側コアと称する) と該内側コア L1 を囲む内側コアより低い屈折率を有する部分 L2 (外側コアと称する)、更に該外側コア L2 を取り囲む最も屈折率の低い、クラッド部 L3 から屈折率分布が形成されている。

ことによつて得るのが一般的である。しかしながら、 $\text{GeO}_2$  添加量を多くすると、ガラスのレーリー散乱損失が増加して伝送損失が高くなる、あるいは  $\text{GeO}_2 \rightarrow \text{GeO}$  の還元に基づくと考えられる紫外域での電子遷移吸収が増加し、その影響が使用波長域である  $1.5 \mu\text{m}$  帯にまで及び、やはり、伝送損失が高くなるという問題があつた。

また、 $\text{GeO}_2$  を含有する内側コアと  $\text{F}$  を含有するクラッド部に挟まれた  $\text{SiO}_2$  からなる外側コアは、他の部分に比べて高温加熱における粘性が高く、線引時にかかる張力が外側コアに集中して、ここに欠陥を生じ、やはり紫外域での吸収の原因となるという問題があつた。

以上の考察から、本発明者らは第 1-A 図の型の屈折率分布を得るガラスの組成として、第 1-B 図に示すように内側コアを  $\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ 、外側コアを  $\text{F}-\text{SiO}_2$  とし、クラッドを外側コアより低屈折率の  $\text{F}-\text{SiO}_2$  とすることで、 $\text{GeO}_2$  添加量を増加せずに屈折率差をとること

このような階段型屈折率分布を有する分散シフトファイバの一例として、第 6 図に示すようにその屈折率分布を形成するガラス組成として内側コア L1 が  $\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ 、外側コア L2 が  $\text{SiO}_2$ 、クラッド L3 が  $\text{F}-\text{SiO}_2$  からなるものが提案されている(参考文献 2: 「ディスバージョン・シフテッドファイバーズ ウィズ フルオリンアツデッドクラッドティング バイザ ゲイバーフエイズ アクシアル デボジョンション メソッド」、日ヨコタ他、テクニカル ダイジェスト オン トピカル ミーティング オン オプティカル ファイバー コミュニケイション(アトランタ、1986) ベーパー № 2)。この構成の分散シフトファイバでは  $1.55 \mu\text{m}$  における伝送損失を  $0.23 \text{ dB/km}$  にまで低減できたが、これ以上の低損失化は困難であつた。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

光ファイバの屈折率分布は、コアの  $\text{SiO}_2$  ガラスに  $\text{GeO}_2$  を屈折率増加成分として添加する

ができ、しかも  $\text{F}-\text{SiO}_2$  外側コアとして張力集中を防ぐので、上記の問題が解決できると考え、検討を進めてきた。本発明はこのような構成の分散シフトファイバ用母材の新規な製造方法を提供して、非常に低損失な分散シフトファイバの製造を実現するものである。

#### 【問題点を解決するための手段】

本発明は  $\text{GeO}_2$  を添加した  $\text{SiO}_2$  からなる内側コア部と  $\text{F}$  を添加した  $\text{SiO}_2$  からなる外側コア部を有するコア用透明ガラス体外周に  $\text{F}$  を添加した  $\text{SiO}_2$  からなるクラッド部を形成して光ファイバ母材を製造する方法において、VAD 法により複数のガラス微粒子合成用バーナを用いて、 $\text{GeO}_2$  を添加した  $\text{SiO}_2$  からなる内側コアスト体と純粋  $\text{SiO}_2$  からなる外側コアスト体を有してなるコア用スト体を作製し、該コア用スト体を加熱脱水処理した後に、 $\text{F}$  の存在しない雰囲気で該コアスト体の透明化温度より低温で加熱し、然る後  $\text{F}$  を含有する雰囲気で該コア用スト体が透明化する温度で加熱

することにより外側コアスト体にFを添加するとともに該コア用スト体を透明化して上記コア用透明ガラス体を作製することを特徴とする分散シフトファイバ用母材の製造方法である。

本発明においては内側コア部へのGeO<sub>2</sub>の添加量を比屈折率差で0.1～0.8%とし、かつ内側コア径と外側コア径の径比が0.2～1.0とし、Fの存在しない雰囲気での加熱を1300～1600°Cの範囲内の温度で行なうことが特に好ましい。

本発明は内側コアがGeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>、外側コアがF-SiO<sub>2</sub>、クラッドが外側コアより低屈折率のF-SiO<sub>2</sub>である第1-B図の型の屈折率分布の光ファイバ母材を得ることを目的とするが、VAD法によりコア用のガラス微粒子体(以下スト体といふ)を作製し、これを透明ガラス化してコア用透明ガラス体とし、この外周にクラッド部を形成する。

本発明は、特に、コア用透明ガラス体の作製方法に特徴のあるもので、複数本のバーナを用いて、内側コアとなるGeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>スト体と、

外側コアとなる純SiO<sub>2</sub>スト体からなる複合スト体、すなわちコア用スト体をまず形成しておく。つまり、外側コアスト体は、この段階ではまだFを添加されていないのである。このときの条件は通常のVAD法によればよく、具体的にはスト合成用バーナには例えばSiCl<sub>4</sub>、GeCl<sub>4</sub>等のガラス原料ガス、例えばH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>等の燃焼ガス及び助燃ガス、例えばAr、He等の不活性ガス等を流してストを生成せしめる。

また本発明においては、内側コアのGeO<sub>2</sub>としての添加量が、比屈折率差(内側コアの屈折率をn<sub>1</sub>とし、外側コアの純SiO<sub>2</sub>の屈折率をn<sub>2</sub>とするとき比屈折率差=n<sub>1</sub>-n<sub>2</sub>/n<sub>2</sub>)が0.1～0.8%の範囲となり、かつ内側コア径d<sub>1</sub>と外側コア径d<sub>2</sub>の比d<sub>1</sub>/d<sub>2</sub>が0.2～1.0となるよう作製することが、特に好ましい。かかる限定の理由は、まず比屈折率差については0.1～0.8%の範囲であることが本発明によるファイバにおいて零分散波長を1.55μmにシ

フトさせるための必須の条件であり、またd<sub>1</sub>/d<sub>2</sub>が0.2～1.0という範囲は分散制御性から限定したものであつて、曲げ損失を抑え、MFDを大きくするという点で必須である。そしてこの屈折率範囲と径比の両方を満足させることができて好ましい。なお従来は第6図のように比屈折率差は0.8%を越えるものとしていたが本発明では外側コアがF-SiO<sub>2</sub>であるので0.8%以下で充分であり、GeO<sub>2</sub>による影響や、外側コア張力の問題を解消できるのである。

以上で得られたコア用スト体を公知の方法例えばCl<sub>2</sub>ガス、Cl化合物ガス等の脱水作用のあるガスを含む不活性ガス雰囲気中で加熱して脱水する。例えばCl<sub>2</sub>4容積%含有H<sub>2</sub>雰囲気で1050°Cで加熱といつた条件である。

加熱脱水処理されたコア用スト体は、まずFを含まない雰囲気中で透明化温度よりは低い温度で、例えばH<sub>2</sub>のみの雰囲気中で1300～1600°Cの温度範囲内で加熱する。GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>ガラスは純SiO<sub>2</sub>ガラスよりも軟化点が

低いので、この温度域での加熱処理によりGeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>からなる内側コアスト体部分は収縮し、そのカサ密度が急増するが、純SiO<sub>2</sub>の外側コアスト部分は収縮できない。そこでコア用スト体は内側コアスト体が外側コアスト体よりかなりカサ密度の高い状態となる。

このような状態のコア用スト体について、次にFを含む雰囲気中、例えばSF<sub>6</sub>、SiF<sub>4</sub>、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>等のF化合物ガスとHe等の不活性ガスからなる雰囲気中で加熱して、F添加・透明化処理する。

ここで、ストのカサ密度(g/cm<sup>3</sup>)とFの添加量(△%)については、第5図の図表に示す関係がある。これは本発明者らが現在に至るまでの研究途上で、実験データから得ていたもので、第5図から明らかのようにストのカサ密度が0.3g/cm<sup>3</sup>以上になると、Fはスト中に拡散し難いことが判る。また0.8g/cm<sup>3</sup>以上では殆んどFが添加されないことも判る。

したがつて、前段のFを含まない雰囲気中で

の加热処理によりカサ密度が急増した内側コアスト体には、このF添加処理によつてもFは拡散せず、外側コアスト体のみにFが添加され、 $GeO_2-SiO_2$  内側コア/F-SiO<sub>2</sub> 外側コアというガラス組成構造と、第1-B図の屈折率分布に相当するコア部の屈折率構造が実現できる。

F添加処理工程と同時に又はこの工程に統いて加热焼結して、コア用透明ガラス体を得る。F添加の際の雰囲気のままで加热温度を1650℃程度にしてF添加と透明化を同時に行なえば工程的に簡便である。

以上で得られたコア用透明ガラス体の外周にF-SiO<sub>2</sub> からなるクラッドを形成する。具体的にはⅠ) 公知技術により別途作成したF-SiO<sub>2</sub> からなるクラッド用ガラス管とコア用透明ガラス体とを合体せしめて、加热により中実化する方法、Ⅱ) コア用透明ガラス体を出発材とし、この外周にストー付けしてクラッドストー体を形成した後に、該クラッドストー体を前

記と同様の方法でF添加して透明化する方法、のいずれかの方法によればよく、又は両者を組合せて行つてもよい。なおⅠ) の方法においては少くともハロゲンガス例えばCl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub> 等を含む雰囲気において合体中実化すれば、損失増の少ないファイバを得ることができるので好ましい。

本発明は複数バーナを用いて、コア部のスス付けを一度に行ない、これをF素添加し焼結するという、簡単な工程で $GeO_2-SiO_2$  内側コア/F-SiO<sub>2</sub> 外側コア構造のコア材を製造できる点で、コスト低減効果も期待できる。また、 $GeO_2-SiO_2$  ガラスロッドにSiO<sub>2</sub> 斷面を直接つける方法も考えられるが、この方法では、酸素炎からロッド中にFが拡散してしまい、その後の脱水処理でも水分の除去は容易でなく、伝送損失を低減することは無理である。

そして、本発明では、外側コアにFを添加しその屈折率を下げることによつて内側コアの屈折率を上げるための内側コアへのGeO<sub>2</sub> 添加量

を相対的に低減できる。その結果GeO<sub>2</sub> に起因するレーリー散乱損失及び紫外域での吸収損失の影響を低減できるに加え、外側コアへの張力集中の問題も解決できるので、伝送特性に優れた分散シフト光ファイバ用母材を製造できる。

〔実施例〕

第2図に示す様な構成でコア用ストー体を作製した。2.1は内側コア用ガラス微粒子合成用バーナー(内側コア用バーナーと称す)、2.2は外側コア用ガラス微粒子合成用バーナ(外側コア用バーナーと称す)であり、内側コア用バーナー2.1にGeCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 及び不活性ガスを供給し、GeCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub> を酸素炎中で加水分解させGeO<sub>2</sub> を含有するSiO<sub>2</sub> ガラス微粒子を発生せしめ、出発材4先端上に内側コア用ストー体1を堆積させる。出発材3は回転しつつ、内側コア用ストー体の成長に合わせ、上方に引上げられていく。一方、外側コアバーナー2.2にはSiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 不活性ガスを供給し、内側コア用ストー体1を取り囲

む様に、SiO<sub>2</sub> 微粒子からなる外側コア用ストー体2が形成される。

本実施例では外側コアバーナ2.2にはSiCl<sub>4</sub> 8.00cc/min, H<sub>2</sub> 1.4L/min, O<sub>2</sub> 7L/min, Ar 2L/minを流し、内側コア用バーナー2.1にH<sub>2</sub> 3.5L/min, O<sub>2</sub> 7L/min, SiCl<sub>4</sub> 2.70cc/min, GeCl<sub>4</sub> 8cc/min, Ar 2L/minを供給することにより、外径1.00mm(内径コア径3.0mm)、長さ4.50mのコア用ストー体が5.0mm/hrの引上速度で得られた。

このコア用ストー体をまずリング状カーボンヒーターを有する炉内へ挿入し1050℃に加热し、炉内雰囲気をCl<sub>2</sub>/He=4/100として加热脱水処理を行なつた。次に該コア用ストー体をH<sub>2</sub>雰囲気中1450℃で加热処理し、コア用ストーを収縮させた。最後に1650℃に加热し炉内雰囲気をSiF<sub>4</sub>/He=1/100としてコア用ストー収縮体にFを添加せしめ同時に透明ガラス化した。得られたコア用透明ガ

ラス体の屈折率分布と元素濃度(Ge, F)分布の関係をまとめて第3図に示す。

一方、VAD法により作製した純粋 $\text{SiO}_2$ からなるクラッド用ストート体を $\text{CL}_1/\text{He} = 4/100$ 、 $1050^\circ\text{C}$ の条件で脱水後、 $\text{SiF}_4/\text{He} = 2/100$ 、 $1350^\circ\text{C}$ で加热して該クラッド用ストート体を添加した後同雰囲気で $1650^\circ\text{C}$ に加热して透明化処理を行なうことによりクラッド用透明ガラス体を作製した。該クラッド用透明ガラス体の中央部を穿孔し、前記で得た該コア用ガラス体を該クラッド用ガラス体の中空部に挿入して両者を加熱一体化しコア・クラッドを有するガラス母材を得た。

更に上で得られたガラス母材を延伸したのち、該ガラス母材上にVAD法で純粋 $\text{SiO}_2$ ストート体を堆積させた後、加熱脱水、F添加透明化処理を行ない、プリフォームを得た。得られたプリフォームの屈折率分布を第1-B図に示す。なお、プリフォーム外径は $7.0\text{ mm}$ 、内側コア径 $1.6\text{ mm}$ 、外側コア径 $4.5\text{ mm}$ であつた。

$\text{SiO}_2$ 内側コア/F-SiO<sub>2</sub>外側コア/F-SiO<sub>2</sub>クラッドの構造を実現できて、GeO<sub>2</sub>量を低減して充分に比屈折率差をとれるので、GeO<sub>2</sub>に起因するレーリー散乱損失及びGeO<sub>2</sub>が還元されることに起因する紫外吸収を低減でき、さらに外側コアへの張力集中を抑えて曲げ損失増を防ぎうるので、分散シフトファイバの低損失化に非常に効果がある方法である。また本発明は同様のファイバ構造を得る従来法に比して、工程が簡略であるので製造コスト低減も可能で経済的効果も大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1-A図は階段型の分散シフトファイバ用母材の屈折率分布を示す図、第1-B図は本発明に係わる分散シフトファイバ用母材の屈折率分布とガラス組成構造を示す図。

第2図は本発明におけるコア用ストート体作製の実施様態を示す図。

第3図は、本発明の実施例で製造したコア用透明ガラス体の屈折率分布と元素濃度(Ge,

このプリフォームを外径 $2.3\text{ mm}$ に延伸した後、外径 $1.25\text{ mm}$ に紡糸した。

第4図に本発明で得られた分散シフトファイバの伝送損失スペクトルを実線で示し、また比較例として第6図の構造の従来ファイバのスペクトルを破線で示す。

第1-B図及び第6図の比較から明らかのように本発明ファイバは純粋 $\text{SiO}_2$ 屈折率レベルからのGeO<sub>2</sub>による屈折率増加分が0.5%であるのに対して、従来ファイバのそれは0.8%である。

また、第4図から明らかのように従来ファイバの伝送損失(%)も波長 $1.55\text{ nm}$ で0.22dB/kmと比較的の低ロスであるが、本発明品ファイバのそれ(イ)は波長 $1.55\text{ nm}$ で0.20dB/kmの低損失化が達成されている。

#### 【発明の効果】

本発明は、以上説明したようにGeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>からなる内側コアへのFの拡散を極力防止し、外側コアにFを添加することによつてGeO<sub>2</sub>-

F)分布の関係を示す図。

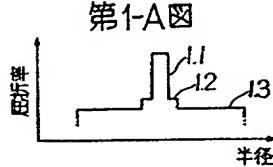
第4図は本発明による分散シフトファイバ及び従来品の伝送損失スペクトルを比較して示した図。

第5図はF添加量(△)とストートのカサ密度(ρ)との関係を示す図。

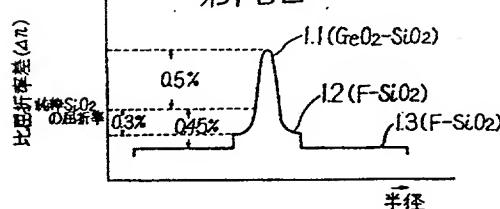
第6図は従来の分散シフトファイバ用母材の屈折率分布とガラス組成構造を示す図である。

代理人	内田 明
代理人	萩原 亮一
代理人	安西 篤夫
代理人	平石 利子

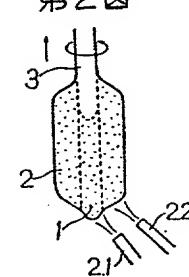
第1-A図



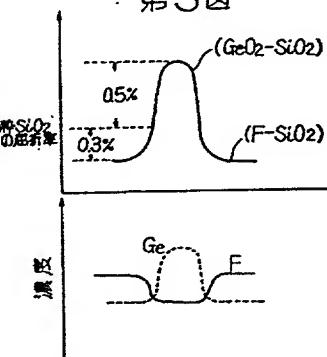
第1-B図



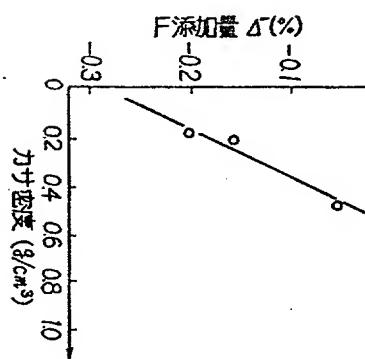
第2図



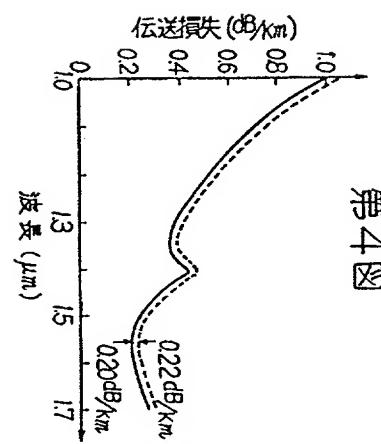
第3図



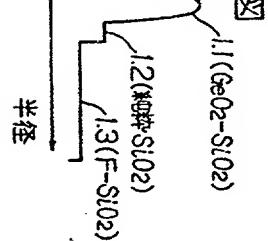
比屈折率差(Δn)



第5図



第4図



第6図